

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Una vez preparadas las rejillas de cobre, se procede a introducirlas al TEM para llevar a cabo la caracterización. Esto es lo que se observó:

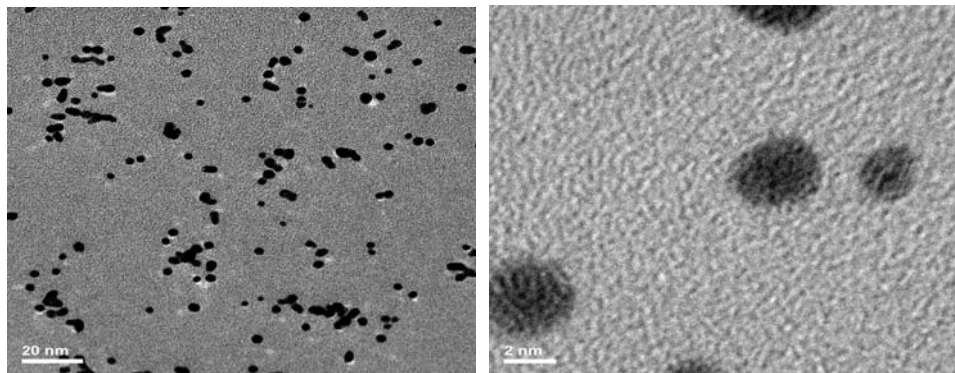


Figura 7. Nanopartículas de platino observadas con TEM, a) la escala es de 20 nm; b) la escala es de 2nm.

La mayoría de las nanopartículas de platino obtenidas tienen un tamaño de 2 a 5 nm de diámetro, por lo tanto caen dentro del rango establecido para considerarse nanopartículas metálicas.

La escala se observa en la esquina inferior izquierda, la línea blanca corresponde a la distancia escrita sobre ella. Por lo tanto en la imagen de la derecha se observa que el diámetro de la nanopartícula es mayor a los 2 nm.

Después de meter las placas de titanio secas sin película de nanopartículas en la superficie al SEM, se obtuvieron las siguientes imágenes. Todo el tiempo se trabajó a un potencial de 10 kilovoltios y a una distancia de 10 mm del portamuestras.

Titanio sin tratar

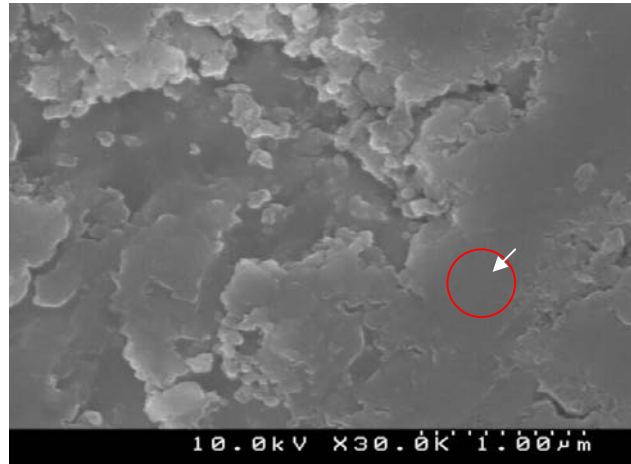


Figura 8. Superficie de la placa de Titanio caracterizada por SEM.

Lo que se puede observar en esta micrografía es que la superficie de titanio es bastante uniforme en muchas zonas. No hay rugosidad significativa a comparación de los demás resultados obtenidos.

Titanio con Solución piraña

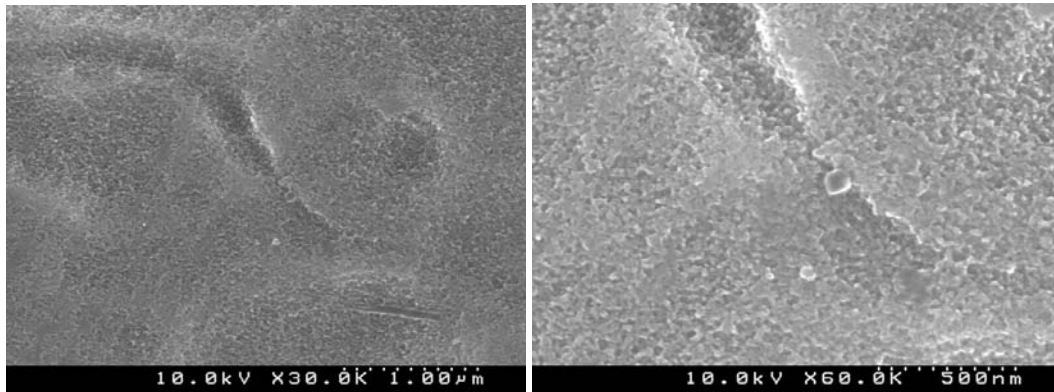


Figura 9. Superficie de Titanio tratada previamente con mezcla piraña caracterizada por SEM.

En estas micrografías se observa claramente un cambio en la superficie del sustrato, gracias a que el SEM arroja imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra podemos ver claramente que hay zonas más profundas que otras así como un aumento significativo en la rugosidad de la superficie.

Titanio con NaOH 5M

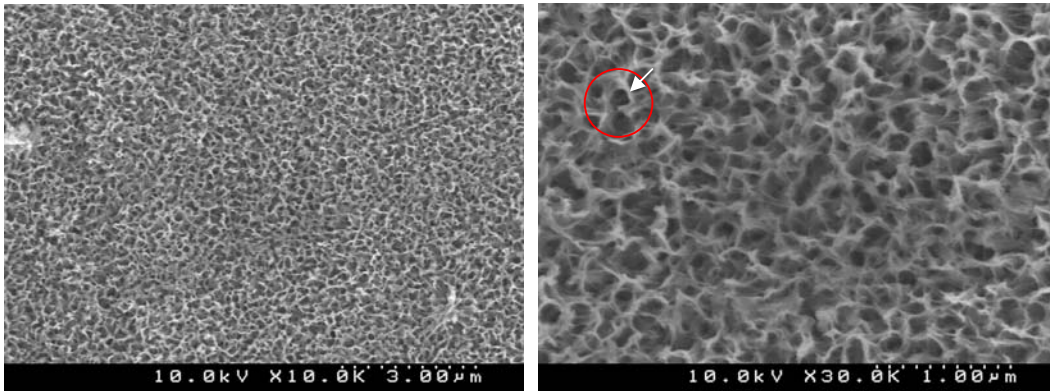


Figura10. Imágenes de SEM de la superficie de Titanio tratada con Hidróxido de Sodio 5M.

Estas imágenes muestran otro comportamiento completamente diferente de la superficie. Se observa como si hubiera túneles en la superficie (círculo rojo) y otra vez podemos ver zonas con diferente profundidad. A simple vista podemos asumir que el sustrato tiene un área superficial muy grande debido a que la rugosidad de la superficie es considerable.

Titanio sand blasted

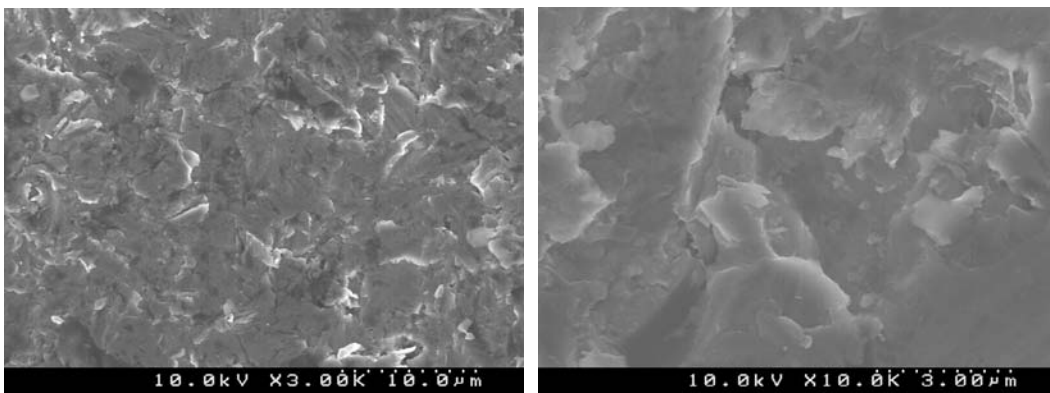


Figura 11. Imágenes de SEM de la superficie de Titanio sand blasted a diferentes escalas.

La modificación del sustrato con Sand blasting es más un tratamiento físico. No hay cambio en la estructura química del sustrato como tal, simplemente se trató de cambiar la superficie mediante el spraying de arena a gran velocidad. Es por esto que lo que se observa en estas imágenes es muy similar a lo que se vio en el titanio sin modificar, una superficie regular, más lisa y uniforme que las anteriores.

Titanio sand blasted más ácido oxálico

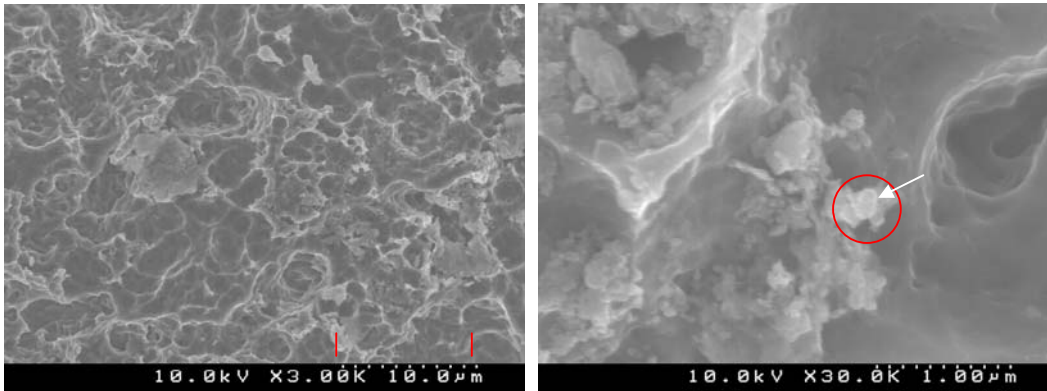


Figura 12. Imágenes de SEM de una superficie de Titanio sand blasted tratada con ácido oxálico al 10%.
La escala es el espacio entre las dos líneas rojas de la imagen de la izquierda.

A una escala de 10 μm se observan grandes diferencias con las micrografías anteriores. Se pueden observar un cierto tipo de huecos y aglomerados de algo en la superficie.

Con inclinación de 30°

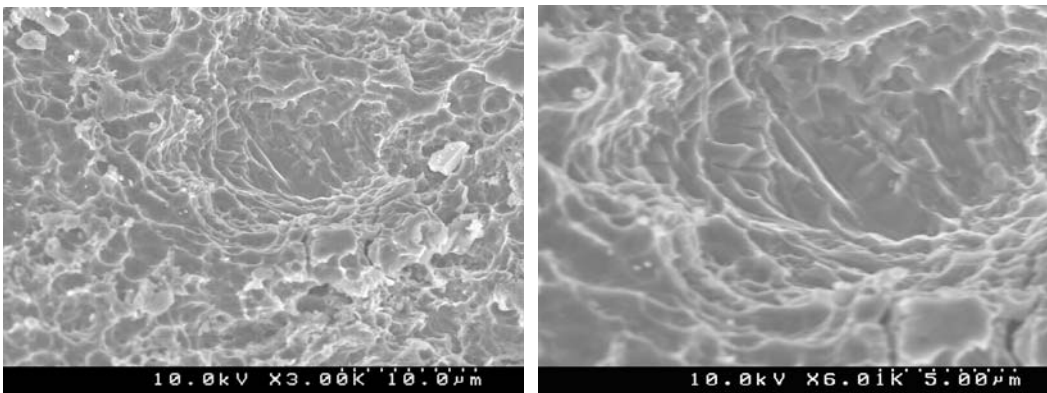


Figura 13. Superficie de Titanio sand blasted con ácido oxálico con una inclinación del porta muestras de 30°.

Con una inclinación de 30° del porta muestras se observa mucho mejor como la superficie tiene irregularidades. Tiene zonas cóncavas, valles y depresiones.

Posterior al análisis de las placas de titanio modificadas, se hizo el análisis de los mismos sustratos con solución de nanopartículas en su superficie. Esto es lo que se observó:

Titanio con nanopartículas sin tratamiento químico, con tratamiento térmico

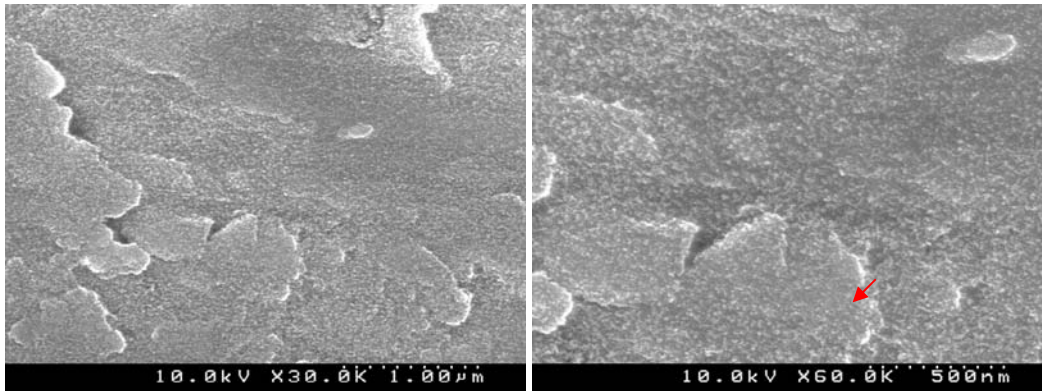


Figura 14. Imágenes de SEM del sustrato de titanio con nanopartículas de Platino.

Lo que se observa en este sustrato son puntos blancos que antes de que fueran agregadas las nanopartículas no se veían. Se hicieron dos tipos de electrodos con nanopartículas, unos con tratamiento térmico y otros sin este tratamiento. Al principio los gránulos observados se atribuían a una posible reacción entre el O_2 y el sustrato a $400^\circ C$, pero gracias a que el sustrato tratado con NaOH presenta otro tipo de variaciones y a que se observó un sustrato sin nanopartículas y tratado térmicamente (no muestran las mismas características), se descartó esta posibilidad.

El tratamiento térmico al que se sometieron los sustratos con nanopartículas consistió en un calentamiento con rampa, durante la primera hora el horno fue de $25^\circ C$ a $400^\circ C$, ya estando en $400^\circ C$ se quedó en esa temperatura durante 2 horas. Pasado el tiempo el horno se apagó. El horno utilizado fue un reactor tubular Lindberg Blue TF55035A-1. Durante el proceso de calentamiento un flujo de aire se hizo circular en el interior del horno.

Sustratos con mezcla piraña y con tratamiento térmico

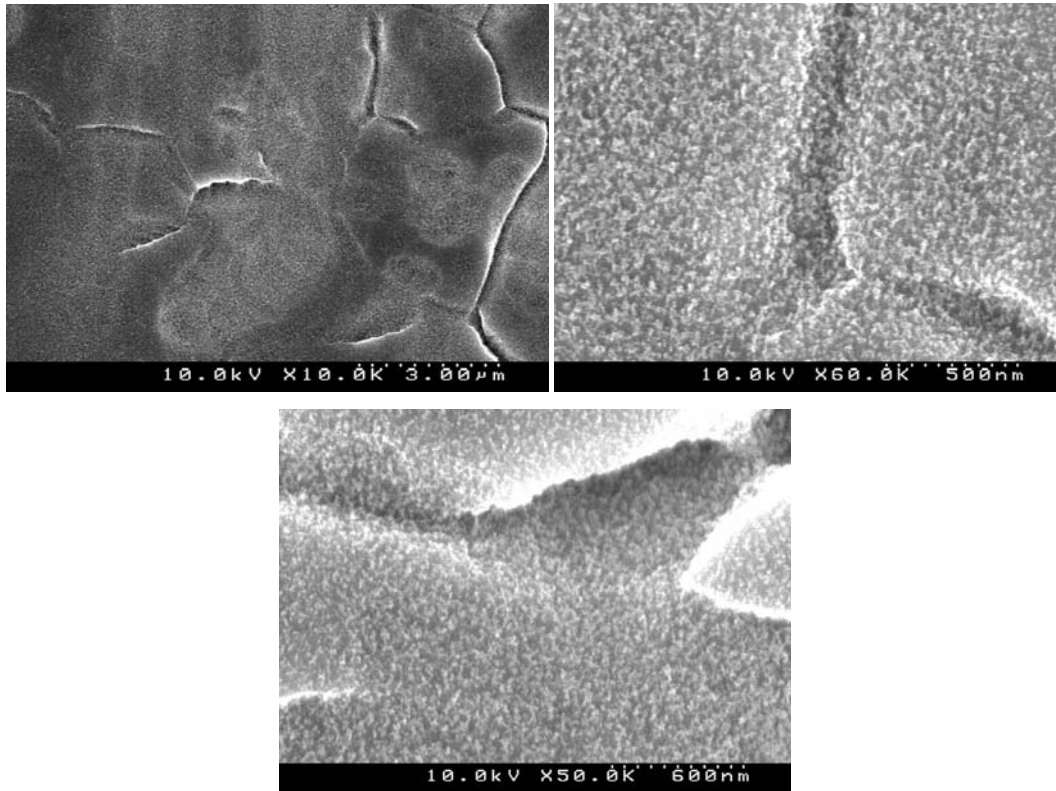


Figura 15. Imágenes de SEM de la superficie de titanio tratado con mezcla piraña con deposición de nanopartículas.

Aquí se observan nuevamente los gránulos blancos a pesar de que no son tan notorios como en las imágenes anteriores. Si nos acordamos de la micrografía de sólo el sustrato tratado con mezcla piraña, se puede notar una gran similitud entre estas superficies.

Sustratos de titanio tratados con NaOH y tratamiento térmico

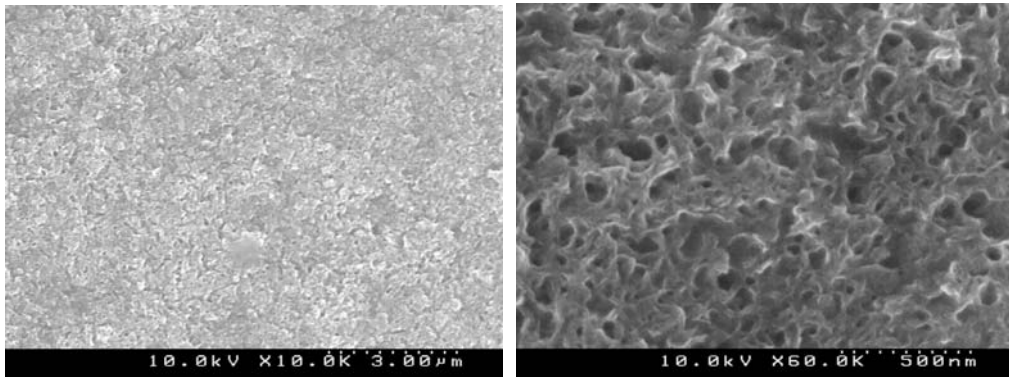


Figura 16. Superficie de titanio tratado con NaOH con nanopartículas.

Las imágenes muestran un comportamiento similar al del sustrato sin nanopartículas. La diferencia aquí es que hay zonas que se observan más blanquecinas.

Ti sand blasted con tratamiento térmico

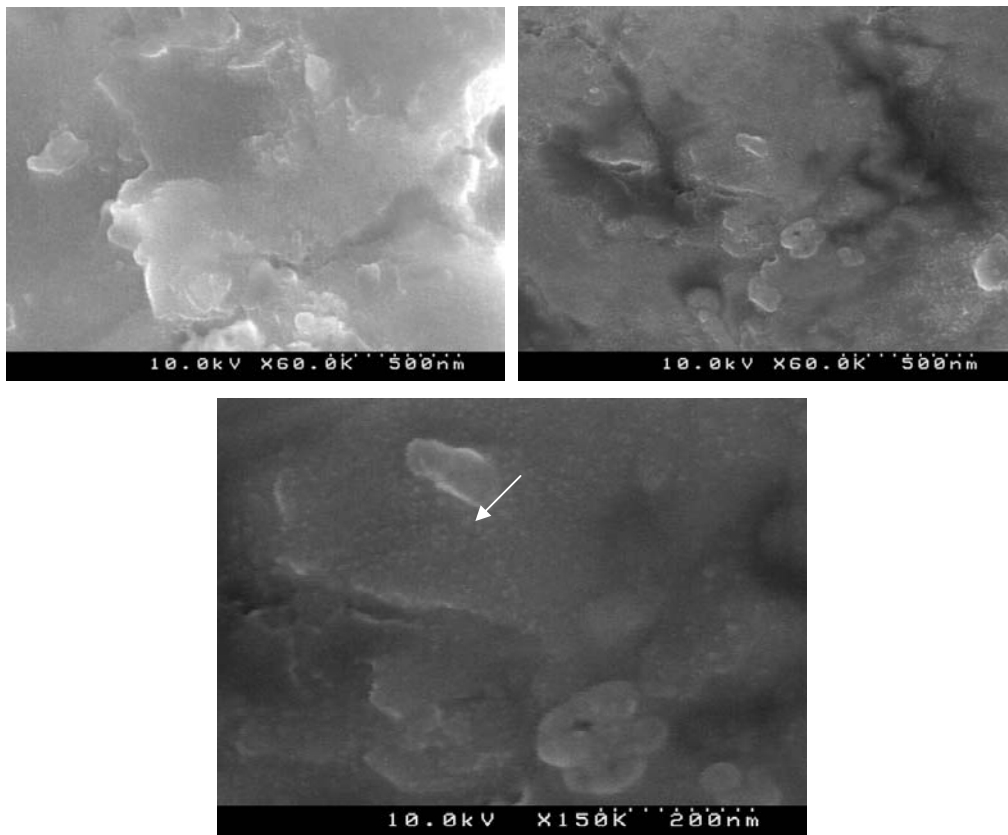


Figura 17. Imágenes de SEM de la superficie de titanio sand blasted con nanopartículas.

Aunque la superficie es bastante regular como habíamos mencionado anteriormente, se puede observar la presencia de otro tipo de partículas ajenas a la superficie, estos puntos blancos son iguales a los de las demás micrografías de sustratos con nanopartículas.

Titanio sand blasted con ácido oxálico y tratamiento térmico

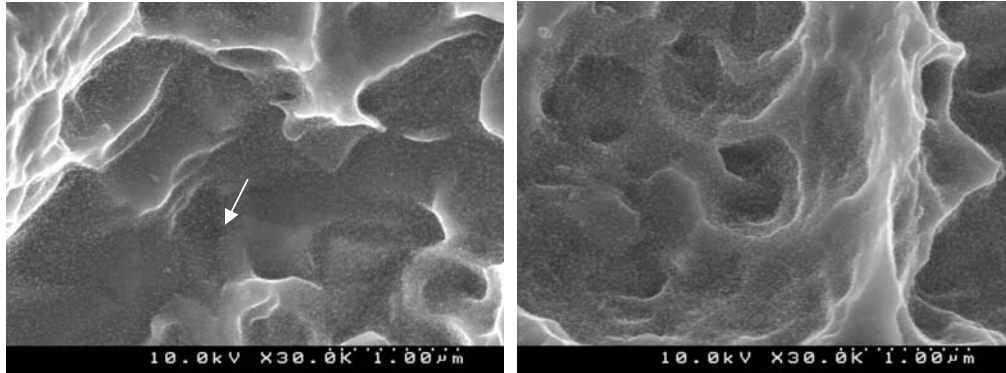


Figura 18. Imágenes de SEM de la superficie de titanio sand blasted más ácido oxálico con nanopartículas de platino.

La incidencia de los gránulos blancos parece ser aún mayor en estas imágenes, probablemente se deba a que la superficie de este sustrato es la que presenta más irregularidades. Como estos gránulos no se observan antes de la depositación de las nanopartículas, podemos asumir que estos puntos son en realidad agregados de nanopartículas de platino.

Para comprobar que realmente los sustratos contienen platino, se hizo un análisis por EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) para calcular el porcentaje de este metal en ciertos puntos de la superficie. Se obtuvieron las siguientes gráficas:

Para el Titanio sand blasted con ácido oxálico y tratamiento térmico (una sola capa de nanopartículas) se obtuvo:

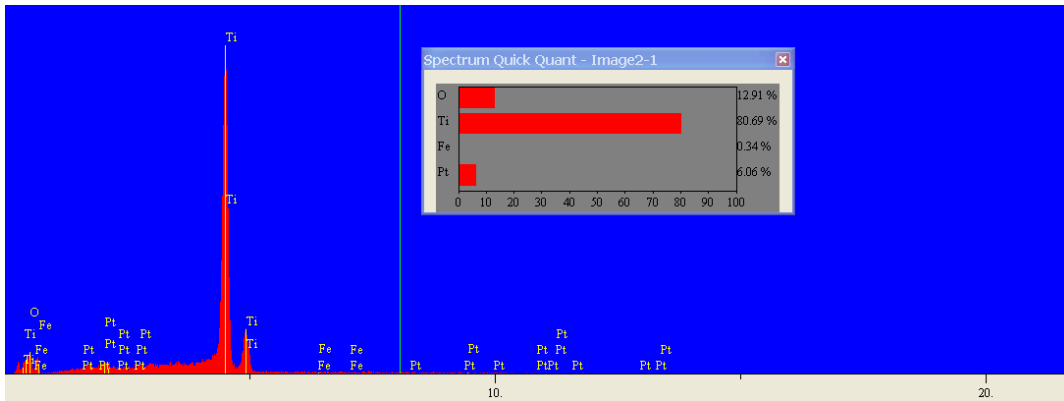


Tabla 1. Porcentaje de Platino en la superficie de titanio sand blasted tratado con ác. Oxálico.

De acuerdo a la tabla de porcentajes en peso de los metales presentes en la muestra, se observa que el valor del porcentaje de platino es muy bajo en comparación a los demás. Por lo que se asume que en ese sitio no hubo un buen depósito de nanopartículas.

Con 3 capas

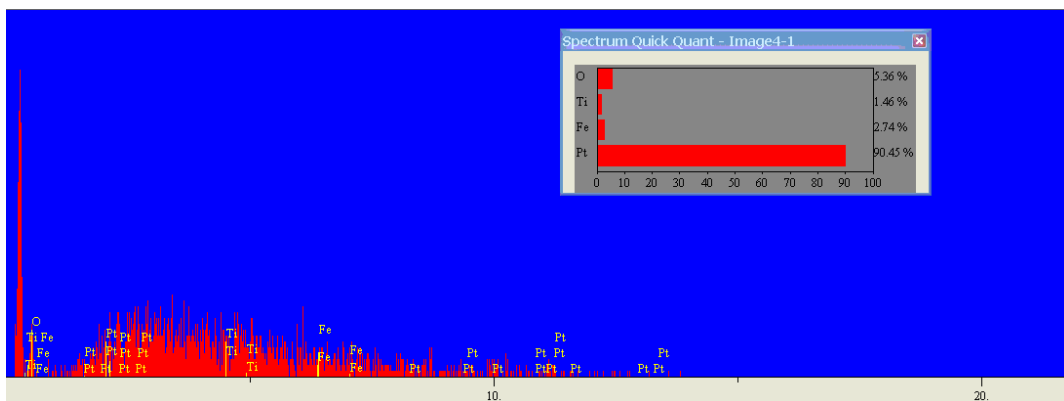


Tabla 2. Porcentaje de Platino en la superficie de titanio sand blasted con ác. Oxálico con 3 capas de solución de nanopartículas.

En esta gráfica se observa todo lo contrario, pues el porcentaje de platino es muy alto en el sitio en el que se hizo el análisis por EDS.

Para el Titanio con mezcla piraña y tratamiento térmico, el porcentaje de platino obtenido sigue siendo bajo, sin embargo el valor es mayor al obtenido en la tabla 1.

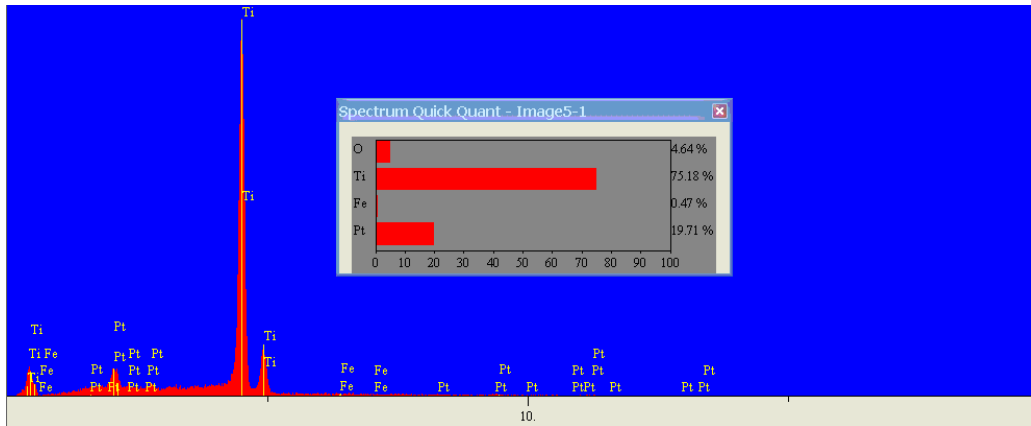


Tabla 3. Porcentaje de platino en la superficie de titanio tratada con mezcla piraña.

Para el Titanio con NaOH y tratamiento térmico se tomaron 3 sitios de apariencia diferente con el propósito de identificar que color (negro, gris o blanco) es el que contiene un mayor porcentaje de nanopartículas. A continuación se muestran las tablas de resultados para el punto 1, 2, y 3 respectivamente:

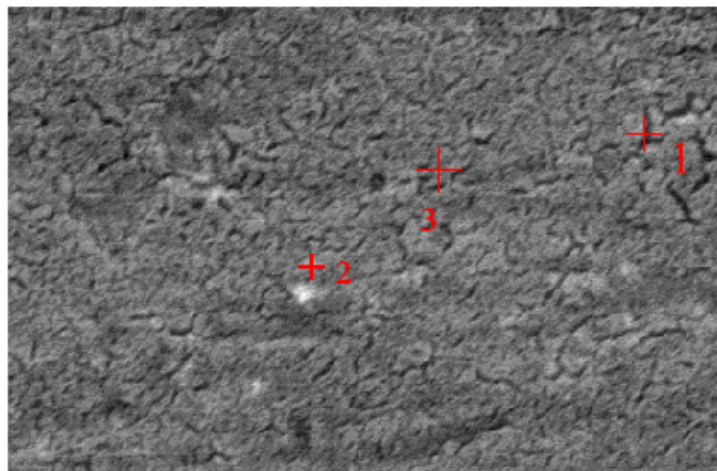


Figura 19. Sitios de análisis por EDS de la superficie de titanio tratada con NaOH con depósito de nanopartículas.

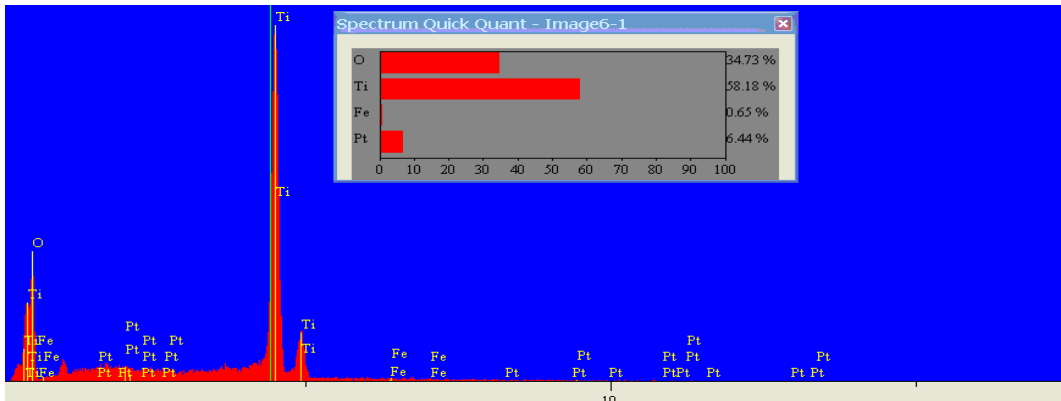


Tabla 4. Porcentaje de platino en el primer punto de la superficie de titanio tratada con NaOH.

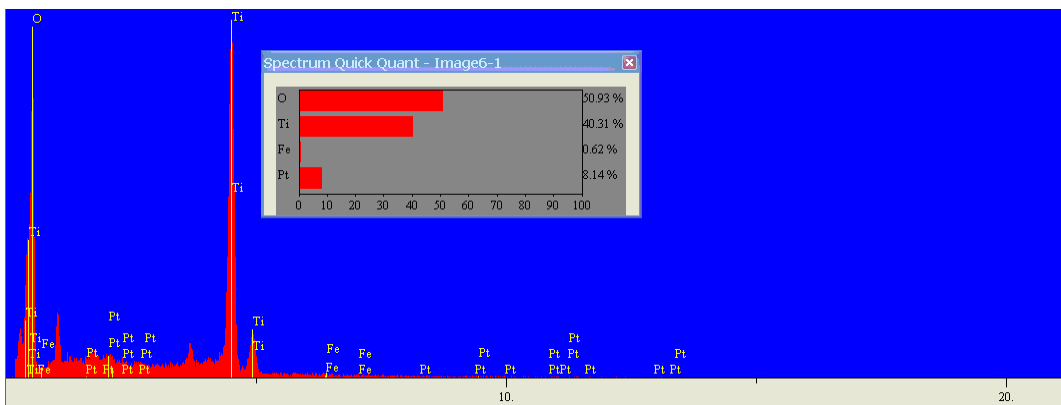


Tabla 5. Porcentaje de platino en el segundo punto de la superficie de titanio tratada con NaOH.

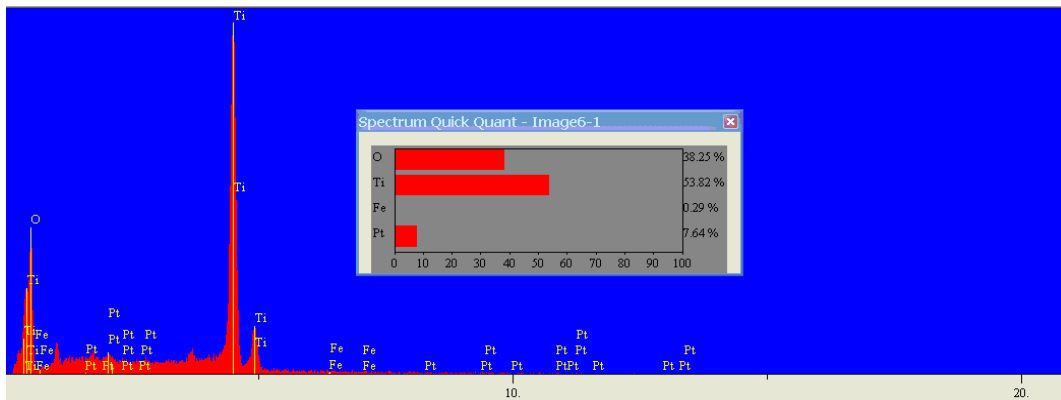


Tabla 6. Porcentaje de platino en el tercer punto de la superficie de titanio tratada con NaOH.

Estos tres puntos muestran porcentajes muy bajos de platino por lo que podemos asumir que los rendimientos de hidrogenación serán bajos utilizando este electrodo.

Posterior a la caracterización con SEM, TEM y EDS, se realizaron reacciones de hidrogenación con cada uno de los electrodos preparados para probar la actividad catalítica de las nanopartículas de platino.

La reacción de hidrogenación se siguió por aproximadamente 3 horas tomando muestras cada 20 minutos, las cuales fueron analizadas por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). La señal correspondiente al xileno aparece a los 3 minutos.

Debido a que el xileno es un compuesto muy volátil, fue necesario correr un blanco para comprobar que realmente se estaba llevando a cabo la hidrogenación del compuesto aromático y que la disminución de la concentración de xileno presente en la solución no se debía a la volatilización del mismo.

El blanco es una solución de xileno en medio ácido (H_2SO_4 0.5M) a una concentración de 1×10^{-3} M. Se agrega un volumen de 60 mL de esta solución a la celda de hidrogenación y se tapa de tal forma que los posibles orificios sean similares a los que quedan al montar los electrodos. Para el análisis por HPLC se toman muestras de aproximadamente 5 mL cada 20 minutos durante 2 horas.

La figura 20 muestra los cromatogramas HPLC obtenidos del blanco a diferentes tiempos. Una gráfica de la concentración en función del tiempo permite visualizar si la concentración varía para este análisis.

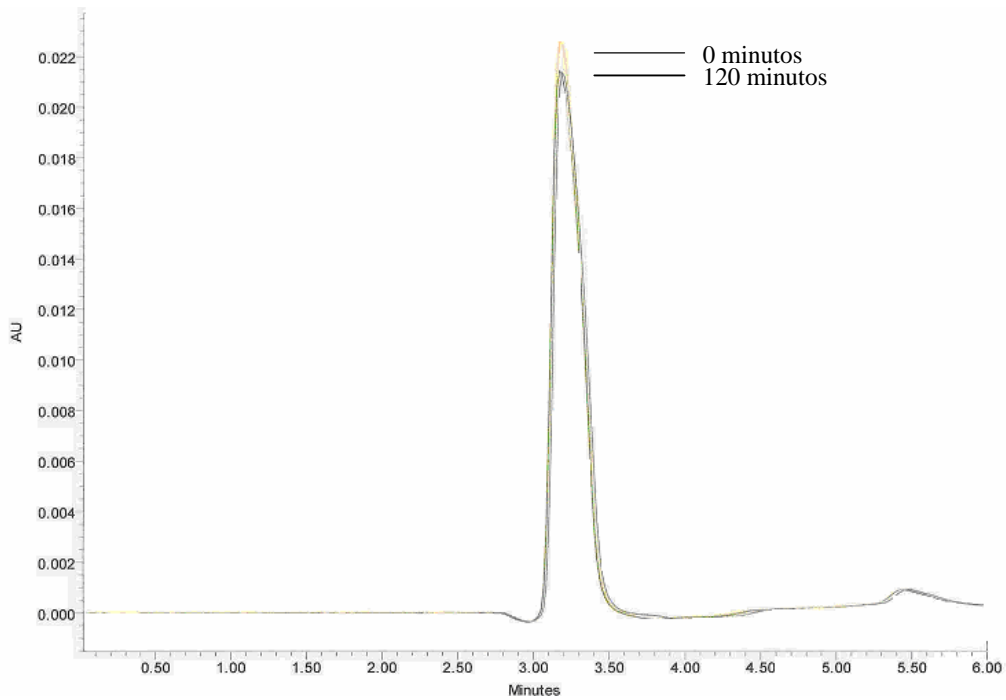


Figura 20. Cromatogramas HPLC de xileno a los 0, 20, 40, 60, 80, 100, y 120 minutos del blanco.

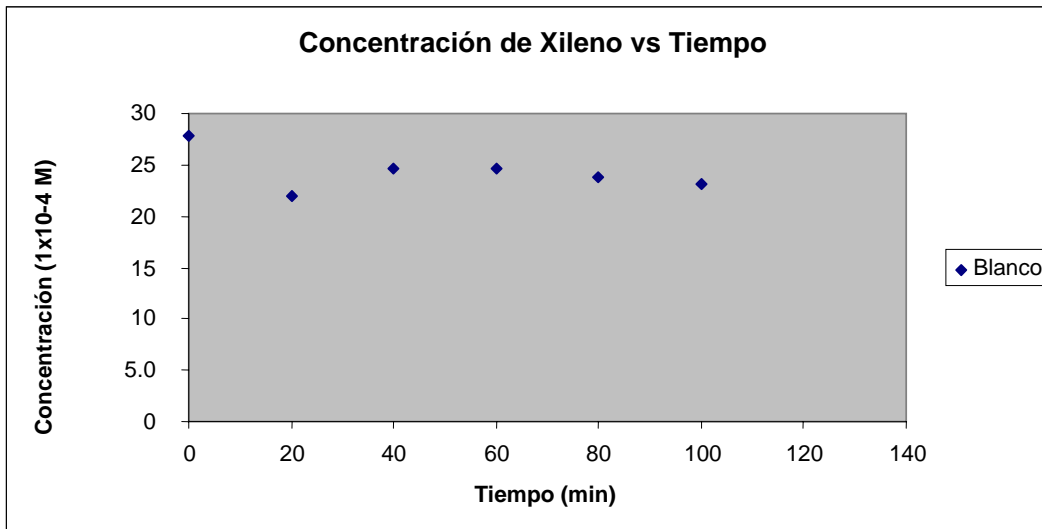


Figura 21. Gráfica del Blanco de reacción para la solución de xileno.

Blanco		
Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
0	329246	2.78×10^{-3}
20	288314	2.19×10^{-3}
40	307260	2.47×10^{-3}
60	306858	2.46×10^{-3}
80	300395	2.37×10^{-3}
100	296626	2.31×10^{-3}

Tabla 7. Concentración de xileno a diferentes tiempos para cada pico y su concentración respectiva.

De acuerdo a los datos obtenidos se puede asumir que las variaciones en la concentración de xileno son mínimas y por lo tanto no existe una pérdida significativa debido a la volatilización del xileno.

Al utilizar un electrodo de Platino platinado como electrodo de trabajo se obtuvo lo siguiente:

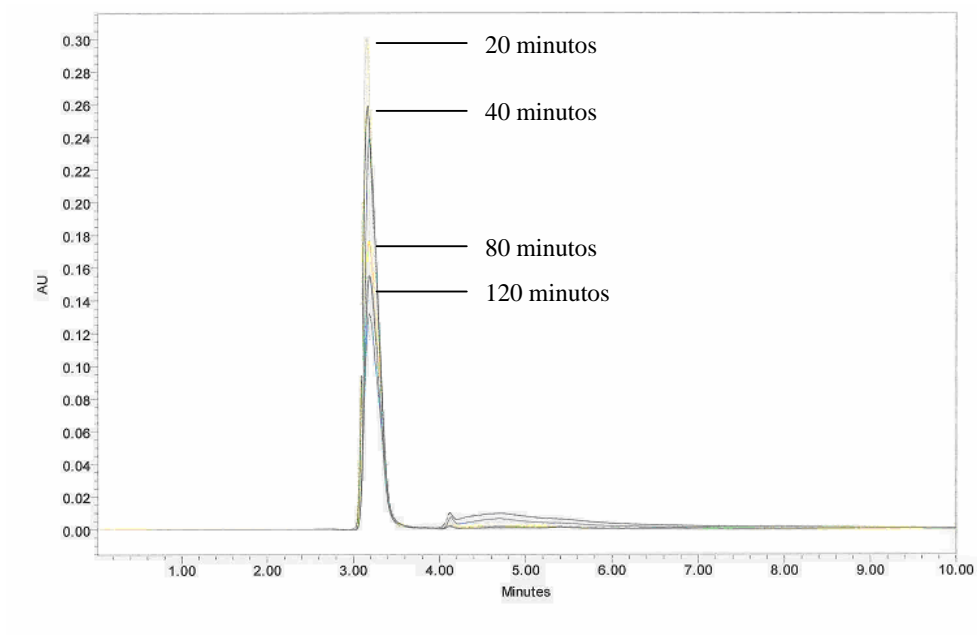


Figura 22. Cromatograma HPLC a diferentes tiempos para una reacción de hidrogenación utilizando como electrodo de trabajo platino platinado.

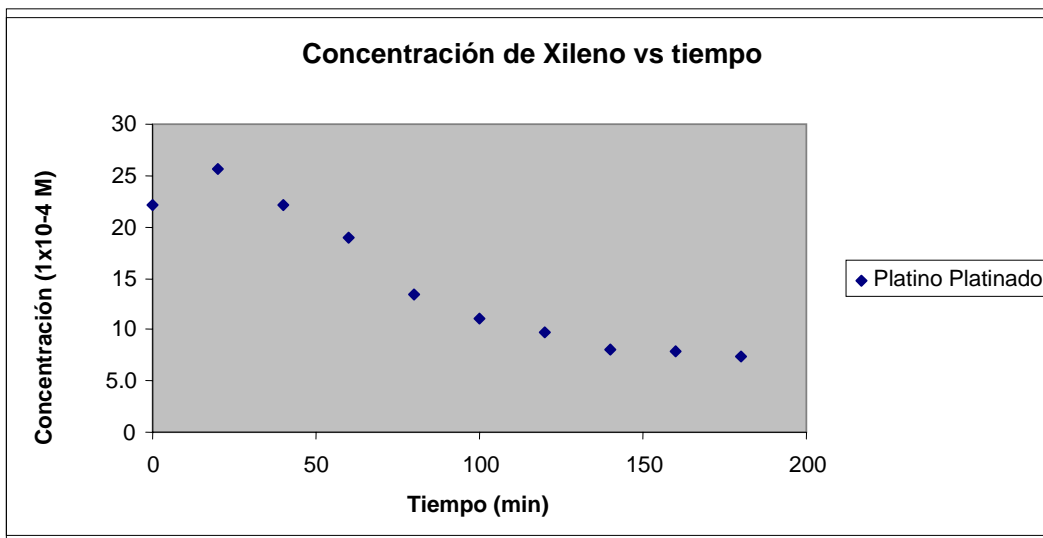


Figura 23. Gráfica de los valores de concentración de xileno con respecto al tiempo utilizando como electrodo de trabajo Pt/Pt.

Platino Platinado		
Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
0	2966894	2.21×10^{-3}
20	3284205	2.56×10^{-3}
40	2964294	2.29×10^{-3}
60	2686823	1.90×10^{-3}
80	2180013	1.33×10^{-3}
100	1969334	1.10×10^{-3}
120	1850902	9.72×10^{-4}
140	1695303	7.99×10^{-4}
160	1678800	7.81×10^{-4}
180	1644085	7.42×10^{-4}

Tabla 8. Concentración de xileno en función del tiempo para una reacción de hidrogenación utilizando Pt/Pt como electrodo de trabajo.

En la curva de hidrogenación se puede observar claramente que hay una buena actividad catalítica por parte de este electrodo pues la concentración de xileno siempre disminuye, y como los valores de eficiencia de hidrogenación para este tipo de electrodos son bien conocidos, se le ha escogido como patrón de comparación para medir la actividad de los demás electrodos.

Titanio sand blasted

Después de llevar a cabo la reacción de hidrogenación de xileno utilizando titanio sand blasted como electrodo se obtuvo la siguiente información utilizando HPLC.

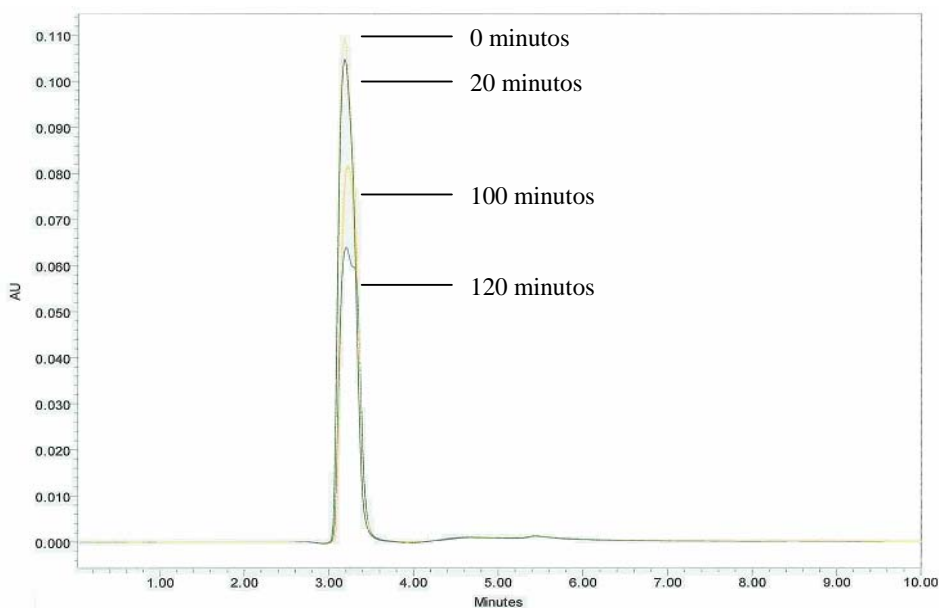


Figura 24. Cromatograma HPLC a diferentes tiempos para una reacción de hidrogenación utilizando un electrodo de Pt/Ti sand blasted.

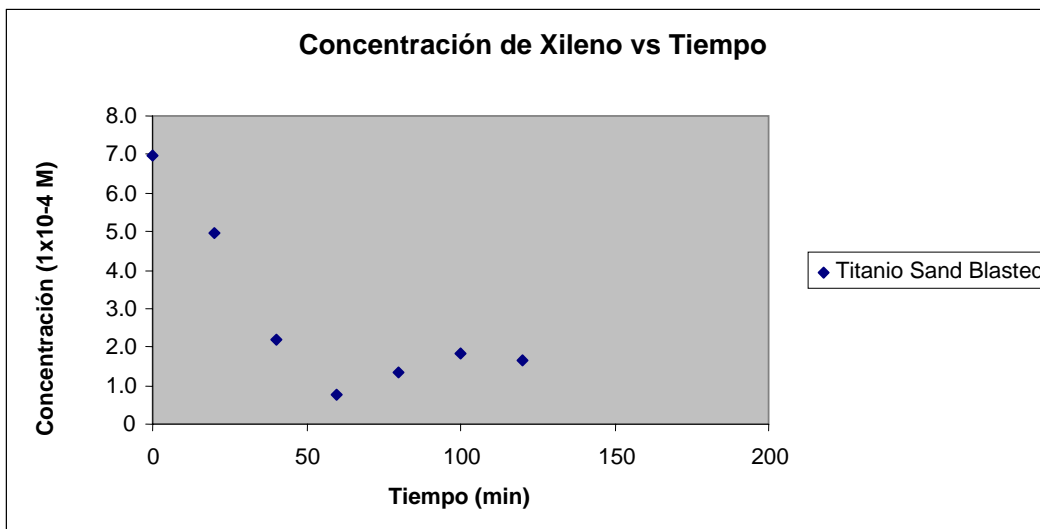


Figura 25. Gráfica de los valores de la concentración de xileno con respecto al tiempo utilizando un electrodo de Ti sand blasted.

Titanio Sand Blasted		
Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
0	1602023	6.91×10^{-4}
20	1420284	4.94×10^{-4}
40	1174391	2.29×10^{-4}
60	1043949	7.60×10^{-5}
80	1095953	1.33×10^{-4}
100	1139895	1.82×10^{-4}
120	1125749	1.66×10^{-4}

Tabla 9. Concentración de xileno en función del tiempo para una reacción de Hidrogenación utilizando Pt/Ti sand blasted

Al inicio de la curva es muy marcado el descenso en la concentración, pero después de 60 minutos la actividad catalítica no es tan importante, esto puede deberse a que no hay una buena adsorción de las nanopartículas a la superficie y que son liberadas, o a que hay una saturación de éstas por parte del xileno.

Titanio sand blasted con ácido oxálico

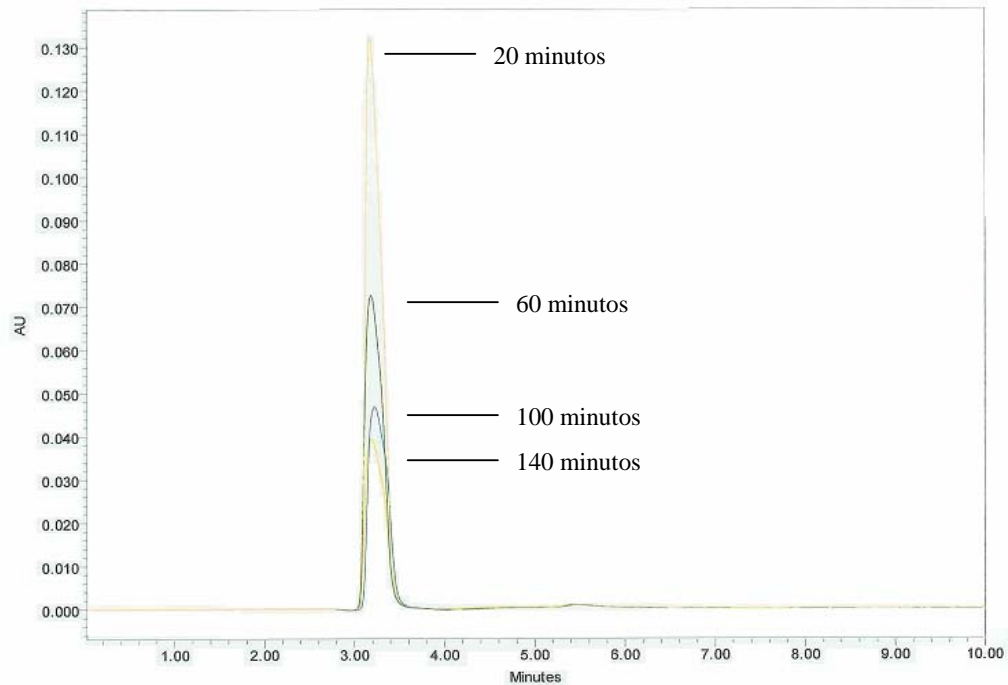


Figura 26. Cromatograma HPLC a diferentes tiempos para una reacción de hidrogenación utilizando como electrodo de trabajo.Pt/Ti sand blasted con ácido oxálico al 10%.

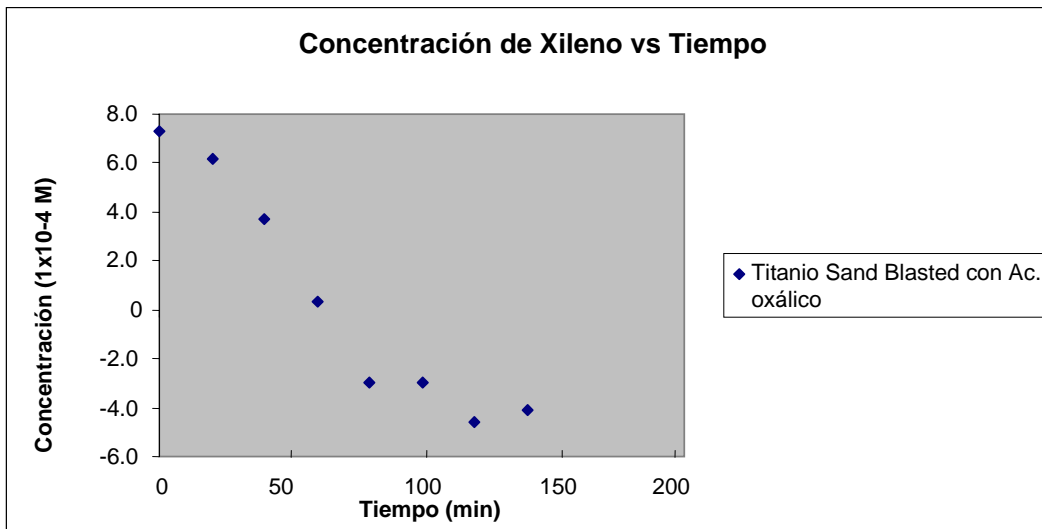


Figura 27. Gráfica de los valores de concentración de xileno con respecto al tiempo utilizando un electrodo de Pt/Ti sand blasted tratado con ácido oxálico al 10%.

Titanio Sand Blasted con Ácido oxálico		
Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
0	1632341	7.29×10^{-4}
20	1532344	6.18×10^{-4}
40	1307556	3.68×10^{-4}
60	1003201	3.07×10^{-5}
80	709921	Por debajo del límite de detección
100	709516	
120	565262	
140	606228	

Tabla 10. Concentración de xileno en función del tiempo para una reacción de hidrogenación utilizando PT/Ti san blasted con ácido oxálico.

Los valores de concentración de xileno se obtuvieron a partir de una curva de calibración, que se muestra más adelante, relacionando el área del pico con la concentración conocida de la muestra. Se puede ver que en esta tabla se obtienen valores negativos aun cuando la señal arrojada por el cromatógrafo no llega a cero. Esto se puede deber a un error al momento de la inyección de las muestras. Lo que sí se puede asegurar observando estos resultados es que la concentración disminuye de forma muy significativa. Hasta ahora es el electrodo con mayor actividad electrocatalítica.

Titanio con mezcla piraña

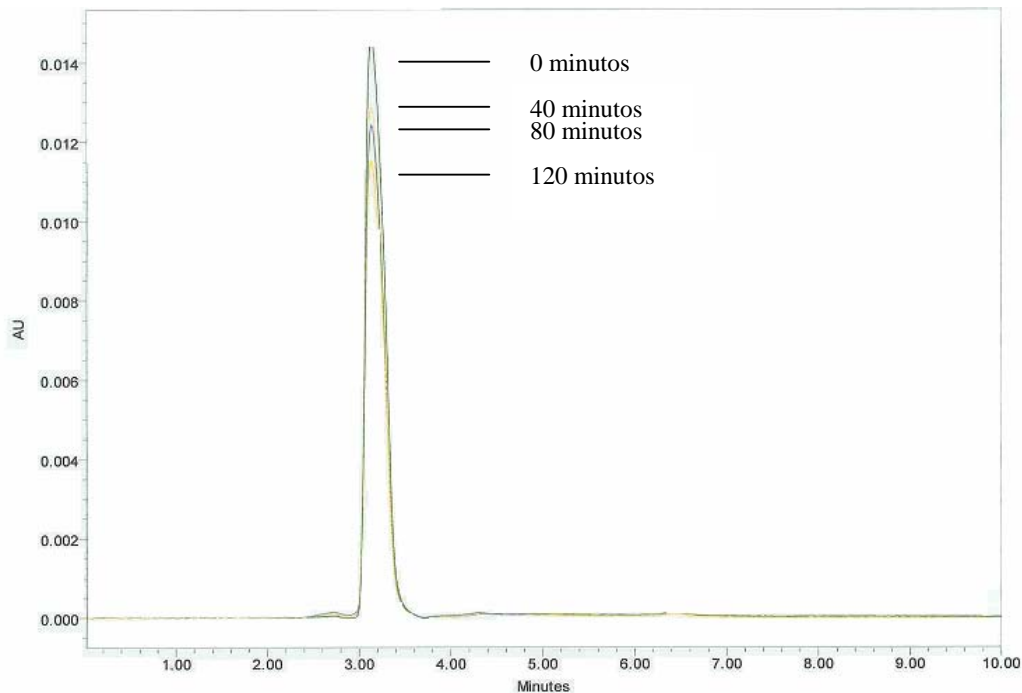


Figura 28. Cromatograma HPLC a diferentes tiempos para una reacción de hidrogenación utilizando como electrodo de trabajo Pt/Ti tratado con mezcla piraña.

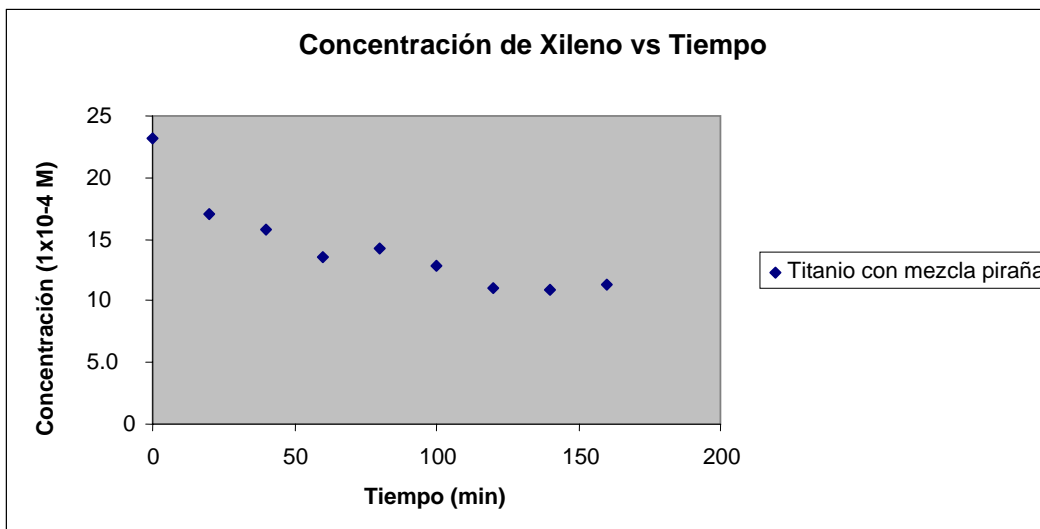


Figura 29. Gráfica de los valores de concentración de xileno con respecto al tiempo utilizando un electrodo de Pt/Ti tratado con mezcla piraña.

Titanio tratado con mezcla piraña		
Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
0	296907	2.32×10^{-3}
20	253288	1.69×10^{-3}
40	244693	1.57×10^{-3}
60	229321	1.35×10^{-3}
80	233552	1.41×10^{-3}
100	224725	1.29×10^{-3}
120	211888	1.10×10^{-3}
140	210684	1.09×10^{-3}
160	213540	1.13×10^{-3}

Tabla 11. Concentración de xileno en función del tiempo para una reacción de hidrogenación utilizando Pt/Ti tratado con mezcla piraña.

En la gráfica se observa un ligero descenso en la concentración aunque no tan marcado como en el anterior. Después de 150 minutos la concentración de xileno aumenta un poco y esto puede deberse a algún tipo de equilibrio químico presente en la solución.

Titanio con NaOH

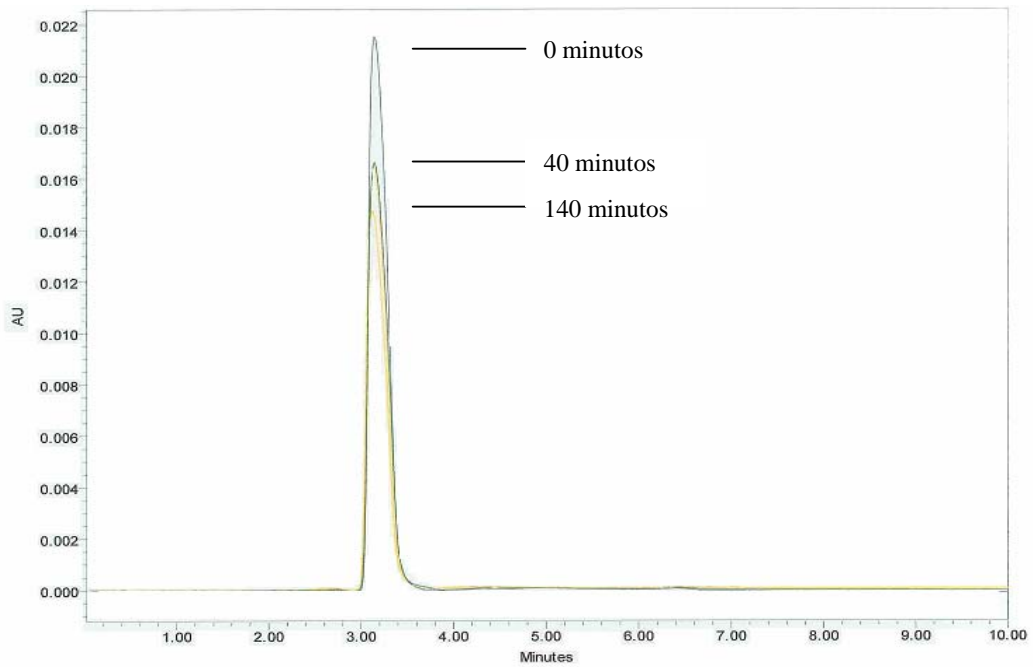


Figura 30. Cromatograma HPLC a diferentes tiempos para una reacción de hidrogenación utilizando como electrodo de trabajo Pt/Ti tratado con NaOH 5M.

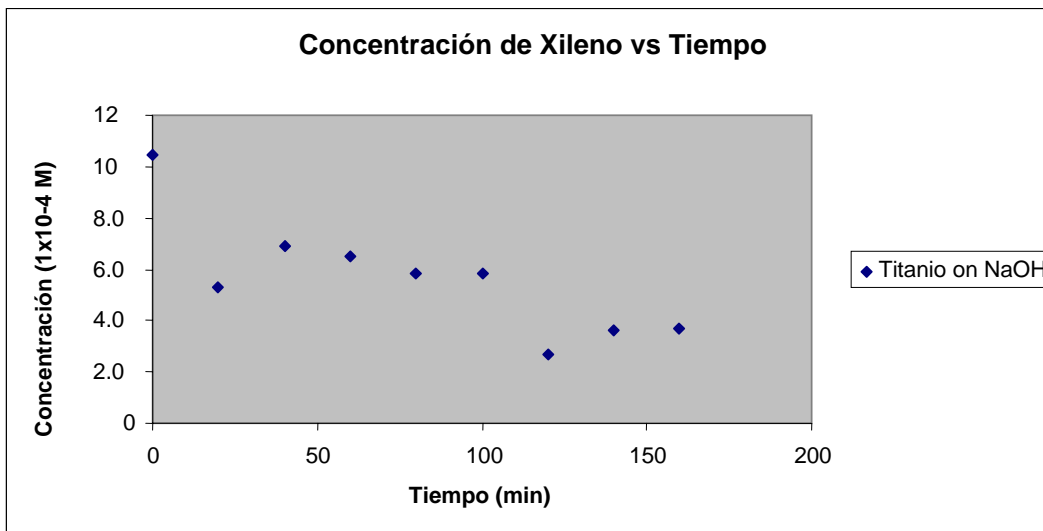


Figura 31. Gráfica de los valores de concentración de xileno con respecto al tiempo utilizando un electrodo de Pt/Ti tratado con NaOH 5M.

Titanio tratado con NaOH 5M		
Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
0	207669	1.04×10^{-3}
20	171240	5.27×10^{-4}
40	182564	6.89×10^{-4}
60	180073	6.53×10^{-4}
80	175100	5.82×10^{-4}
100	175112	5.82×10^{-4}
120	153088	2.68×10^{-4}
140	159629	3.61×10^{-4}
160	160339	3.71×10^{-4}

Tabla 12. Concentración de xileno en función del tiempo para una reacción de hidrogenación utilizando Pt/Ti tratado con NaOH 5 M.

Los datos en la tabla revelan un descenso del 50 % de la concentración de xileno inicial a los 20 minutos. Sin embargo, posterior a este descenso, no se presenta otro tan relevante como el primero.

Titanio sin tratamiento químico

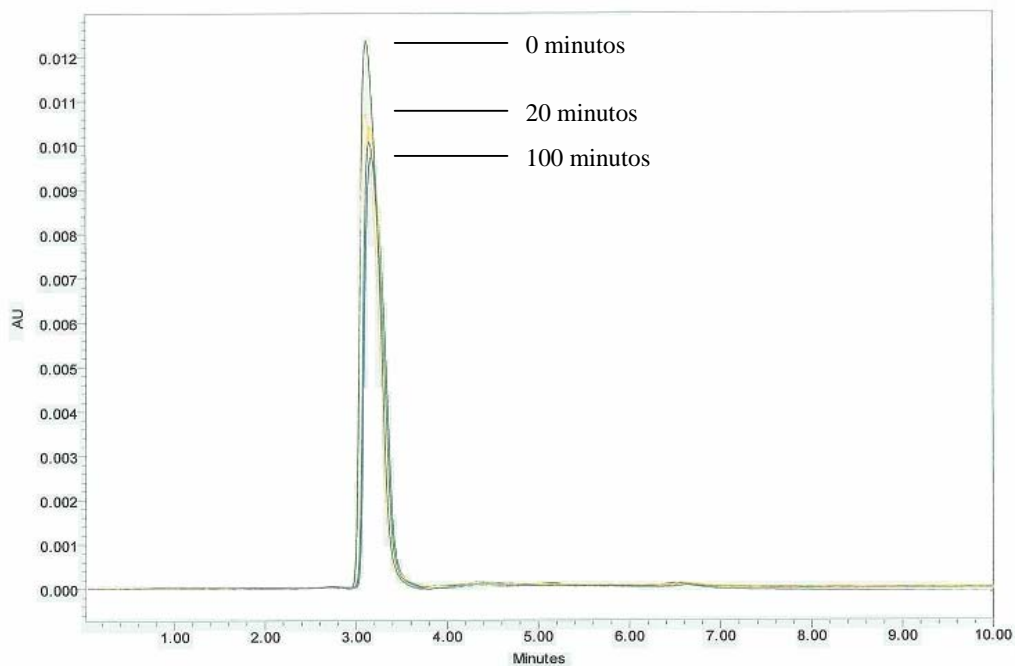


Figura 32. Cromatograma HPLC a diferentes tiempos para una reacción de hidrogenación utilizando como electrodo de trabajo Pt/Ti sin tratamiento químico pero sí térmico.

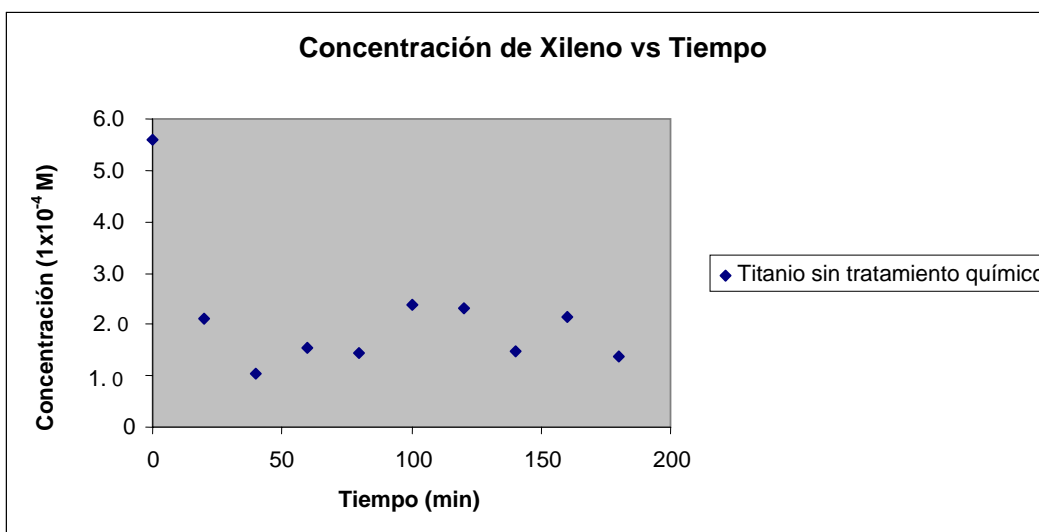


Figura 33. Gráfica de los valores de concentración de xileno con respecto al tiempo utilizando un electrodo de Pt/Ti sin tratamiento químico previo.

Titanio sin tratamiento químico		
Tiempo (min)	Área	Concentración (M)
0	173413	5.58×10^{-4}
20	149217	2.12×10^{-4}
40	141688	1.05×10^{-4}
60	145158	1.54×10^{-4}
80	144366	1.43×10^{-4}
100	150945	2.37×10^{-4}
120	150543	2.31×10^{-4}
140	144657	1.47×10^{-4}
160	149221	2.12×10^{-4}
180	143845	1.36×10^{-4}

Tabla 13. Concentración de xileno en función del tiempo para una reacción de hidrogenación utilizando Pt/Ti sin tratamiento químico.

Al utilizar este electrodo se observa que la concentración de xileno se mantiene relativamente constante pues los valores en la gráfica no muestran grandes fluctuaciones. A partir de esto podemos decir que el tratamiento químico de la superficie es importante para llevar a cabo una adhesión eficiente de nanopartículas de platino en la superficie del titanio. Además este fue el único electrodo que presentó una diferencia de color antes y después de la reacción. Antes de sumergir el electrodo en la solución, éste era de color gris oscuro y se notaba la capa de solución de nanopartículas que se le había depositado; posterior a la hidrogenación, el color del electrodo era gris brillante, igual al del titanio puro.

Todos los datos mostrados anteriormente se basan en la curva de calibración que se muestra a continuación.

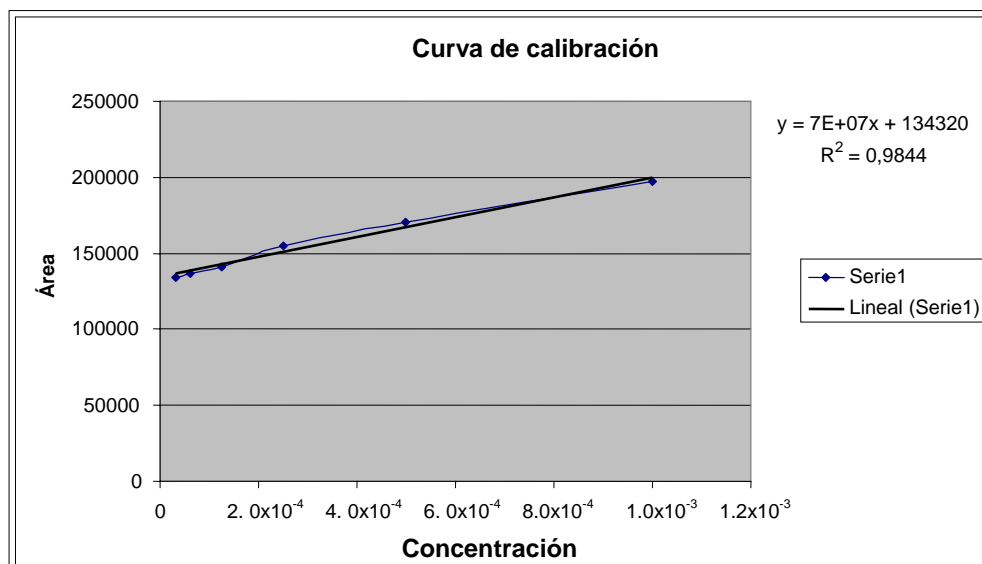


Figura 34. Curva de calibración del Xileno.